

## 有機炭素の地球化学 (その1)

堀 智孝<sup>\*</sup>、杉山裕子<sup>\*</sup>、藤永太一郎<sup>\*\*</sup>

### 1. はじめに

宇宙、地球、海洋に関わる化学研究では、元素の分布を支配する法則、いわゆる元素の賦存則の発見に格別の深い味わいがある。賦存則が発見されるとそれを核にして、それまで模糊としていた数多くの観測事実が一気に一つの体系として凝集し、新しい自然感や宇宙観を誘うと同時に、次に続く研究の魅力ある方針を示唆するからである。

1908年から1924年にかけて、Clarkeは地殻の厚みを10マイルとし、ここに含有される元素量を推計した。元素の地球存在度、いわゆるクラーク数の提示である。この存在度に規則性を求めたOddoは、1914年、原子番号が偶数で、しかもその原子量が4でほぼ割り切れる元素が、地殻全体の86.5%以上を占めることに気づいた。1917年、Harkinsは、同様の賦存則が地球圏外からもたらされる隕石でも認められることを明らかにし、宇宙全体における化学元素の同一性の認識を一層確かなものにした。

Vernadskii [1] は、地質学者Sübが提唱した"生物圏"という術語を取り上げて、地球化学における生物現象の取り扱い方を提案している。曰く、"地球化

学では、生物の機能にしたがって均質有機物と不均質有機物の2つに分けて、生物をその量、組成元素、およびエネルギーによって表示すれば、岩石や鉱物と同様な方法で研究対象とすることができる"、"均質有機物は、たとえば単一な鉱物または岩石に相当し、不均質有機物は均質有機物の混在するものとみなすことができるから、生物と岩石はこの意味で完全な類似を有する"、"生物は移動性岩石ともいふべきものである"。生物質、いわゆる有機炭素の地球化学がこの時期を境にして始まったといえる。

1884年、Dittmer [2] は地球全体にわたる海域から採取した77件の海水試料を化学分析し、"海水の濃度は海域に応じて変化するが、溶解している物質の混合割合は世界中の海で偏りなく一定に保たれている"という法則を導いた。主要成分Na, K, Ca, Mg, S, Clに関する海水中の元素賦存則の発見である。

GoldschmidtとIshibashiは、ほぼ同じ時期に、海水の少量並びに微量成分元素に関する研究を進めている。Goldschmidtは、原始海水が造床鉱物を風化し、破屑岩と化学的沈殿物を堆積させて今日の海水組成に至ったとする

\* 京都大学大学院人間環境学研究所、\*\* (財) 海洋化学研究所

過程を提案し、他方、Ishibashiは、"海水には全ての元素が含まれる"、"海水は流れる鉱脈である"との見通しに立って、微量から痕跡成分にまでおよぶ元素の分布を精査し、57元素について溶存量を確かめた。Ishibashiとその共同研究者ら [3] は、海水中の元素組成についてクラーク数や Oddo-Harkins 則に相応する規則性を認めることはなかったが、周期表第I、II、VII族元素の族内では、"元素の溶存量の対数値がその元素の原子番号に直線比例する"との賦存則を見出し、さらにこの法則を援用して、海洋年令（約30億年）の推定に成功している。

栄養塩元素の賦存則として、Redfieldらの提案は重要である [4]。海洋プランクトンの元素組成を精査した Redfield は、海水中の栄養塩元素は生物の基礎生産による取り込みと生物の代謝による分解再生が組み合った循環過程に沿っているはずであるから、栄養塩元素の中核となる C, N, P は、生物の元素組成そのものに強く支配されるに違いないとの考えに立ち、海洋プランクトンの元素組成比を基準にすると、栄養塩元素の観測結果を体系的に見通すことができるかと提案している。化学式を使ってその要点を示すと、

$$(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} \text{H}_3\text{PO}_4 + 138\text{O}_2 \\ \rightarrow 106 \text{CO}_2 + 16 \text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 122\text{H}_2\text{O}$$

となる。左辺は、今日にいうところの有機生命環境を、また右辺は無機地球環境を代表するものと解してよい。右辺から左辺への変化 ( $\leftarrow$ ) は独立栄養生物（植物）による基礎生産、その逆の変化 ( $\rightarrow$ ) は従属栄養生物（動物、菌

類、バクテリア）による分解無機化の過程である。左右両辺の物質量の収支は、係数の最も小さい元素 P を基準にすると理解しやすいが、実際にもその通りであって、N や C は大気を通して地球圏を比較的速く移動するのに対して、元素 P は海水や地殻を通して移動するのでその動きは極端に緩慢であって、他の二者の元素の動きを律することになる。

水圏の栄養塩元素の分布は、このようにして Redfield 比 (P:N:C=1:16:106) に照らして考察することになるが、陸域との相互作用の強い水域を中心に多くの水系で、この比が厳密には成立しない。とりわけ、C の変化は複雑であって、Redfield 比から大きくはずれることが多い。目下、水圏の有機炭素の研究がこの点を手掛かりにして精力的に推し進められている。

本稿は、以上の事情を背景に据えて、溶存態有機炭素 (DOC) 研究の現状と動向を、降水、地下水、河川、湖沼、河口域、海洋に分けて概観するとともに、この研究領域が炭素の地球化学的研究全体の中に位置する姿を描くための資料として、用意したものである。

## 2. 大気と降水中の有機炭素

降水は、漏斗などの集水器を取り付けた試料瓶を高所や屋上に置いて採取する。集水器をフラクションコレクターに連いでおくと、時間の経過に沿って DOC の変動を追うことができる。

降水中の DOC は、大気中の有機物が雨滴に溶解したものと大気降下物の混

合物と考えると良い。降水中の DOC は 100~300 ppb といった、測定に困難を伴う程の低濃度であるので、その測定例は少ない。むしろ降水中には、有機化合物を、たとえばカルボン酸類に特定して、これらの由来や濃度の意味を地球化学的に議論する研究が多い。

イタリアの Brocco と Tappa [5] は降水中のギ酸と酢酸をイオンクロマトグラフィで測定し、その濃度と大気中の濃度との関連に着目している。すなわち、大気中でそれぞれ 0.02~1.2 と 0.3~4.1 ng/l であったギ酸と酢酸は、降水水中において 0.1~1.1 と 0~2.3 mg/l となり、両者とも降水に移って $10^6$ 倍に濃縮されると報じている。またエアロゾルや気体中の有機成分の研究から、大気中の有機物の大部分は低分子量のものであると結論している。

これに呼応するように、Andreae ら [6, 7] はその有機物の起源は、熱帯雨林地方では植物が産生するイソプレンであると考えている。実際にアマゾンの熱帯雨林上空で、イソプレンの光酸化により生成すると思われるピルビン酸やギ酸、メタクリル酸を検出している。その他、上空の光酸化により、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸などに代表される一群の低分子量のカルボン酸類が生成される [8]。このように、大気中の有機成分の主要部分は水に可溶性である。

### 3. 地下水中の有機炭素

試料は井戸から汲み上げて採取するのが一般的である。また、間隙水は、湖沼の底泥試料を 600G 程度で約 1 時間遠

心分離し、その上澄みとして採取する [9]。湧出水の採取には周囲の水が混入しないように工夫した採水器 seepage meter が使われる [10]。

降水や河川水が大地に浸透して形成される地下水は、大気との接触が絶たれていること、移動の速度がきわめて遅いことの 2 点で地表水と対照をなす試料となる。両者を比較すると帯水層で進行する固有の化学過程を浮き彫りにすることができるのはこのためである。帯水層の主たる反応は、土壌および造床鉱物への化学吸着とイオン交換、ならびに地中に生息する微生物による有機物の分解代謝である。

降水で 200~300 ppb であった DOC の濃度は地下水中でもほぼ一定に保たれるが、両者の DOC を比べると、その構成に顕著な違いがある。すなわち、土壌固相と地下水相との間で DOC の入れ替わりがあって、水相中 DOC のかなりの部分が土壌粒子に吸着して、逆に、ほぼその量に見合うだけの DOC が、土壌中有機物の分解生成物として付加される。吸着除去される有機物については精細な研究が多数ある。総じて、優先的に土壌に吸着される有機物は高分子量のもの、芳香環を多く持つもの、疎水性のものと考えて良い [11]。他方、土壌から付加される有機物の代表はフミン物質 [次頁脚注] である。フミン物質は、銅イオンや亜鉛イオン、鉄イオン等の錯生成に強く関与し [12a]、これらの金属イオンの土壌への吸着を妨げる [12b] 反面、土壌粒子に吸着して金属イオンの吸着部位を新たに形成する [12c] ことによって、金属

イオンの地下水からの除去を促進することにもなる。

#### 4. 河川水 (流水) 中の有機炭素

河川水は、地表を洗った降水と地下からの湧出水から成る。通例、前者が河川水の主要部分を占めるので、河川水の DOC は流域の地質、降水量、季節、さらには人為活動の影響を受けて著しくしかも複雑に変化する。併せて、支流の合流による影響を考慮する必要がある。

McKnight ら [14] はコロラドの酸性河川が中性河川に合流する地点を調査し、DOC の懸濁物への吸着除去過程を論じている。つまり、合流するそれぞれの河川における DOC の濃度と河川の流量を考慮し、その成分が保存的に混合した場合の予想濃度を求め、実測濃度と予想濃度との差から混合域での化学過程や生物過程を論じるのである。しかしほとんどの河川は、上流から下流へ到達する間に多くの河川と合流するので、河川水中での DOC の変化を厳密に論じるのは容易ではない。

河川水中の DOC を増大させる要因は、水中植物による基礎生産、流路の浸食による土壌有機物の溶出、フミン物質を含む地下水の流入、生活排水の混合付加などである。他方、減少させ

る要因は、水中微生物による有機物の酸化分解、懸濁粒子への吸着と沈降、多量の降水による希釈である。

河川水の DOC に関して最も興味を持たれるのは、独立栄養生物 (植物) による DOC の生成と、従属栄養生物 (動物、菌類、バクテリア) による DOC の分解との両者が、河川流路に沿ってどのように釣り合っているのかという点である。

小河川上流の急流域では、DOC の供給すなわち植物の基礎生産はほとんど無視できる。しかし、流速の減じる夏季渇水期にはこの影響を無視し得なくなる。

他方、常時一定の流量を保っている大きい河川では、上流において 300 ppb 程度であった DOC [15] は、下流に向うにつれて増加し 1 ppm を超える [16]。多摩川の下流のように、10 ppm に達することもある [16]。この増加の主因は、河を下るにつれて河幅が増し、大量の水が緩やかに流れるようになって水中植物による基礎生産の条件が次第に整い、これが微生物による DOC の分解を凌駕するためである。実際、Murakami ら [17] は、東日本の勾配の緩い 3 河川 (雄物川、最上川、信濃川) と長良川の浮遊珪藻類を夏季に観測した。上流では付着藻類のみであったの

---

注：フミン物質は土壌 (湖底、海底の堆積物を含む) 有機物の分解によって生じ、実験室内の酸及びアルカリによる抽出操作によってさらにフミン酸、フルボ酸、フミンに分画される。すなわち、アルカリ性で溶解し、酸性で沈殿するものをフミン酸、液性に関係なく溶解するものをフルボ酸、また、全く溶解しないものをフミンと呼ぶ。フミン物質はカルボキシル基やフェノール性水酸基を有する高分子化合物であると考えられるが、官能基の配置など詳しい構造はわからない。フルボ酸 (MW = 500~2000) はフミン酸 (MW = 2000~10000) より低分子量であって、水圏に存在するフミン物質の大部分 (約 40%) を占める [13]。

が下流へ向うに従って珪藻が目立って増加する。そしてこの増加の割合が河川容量/流量比と、流達日数に関連づけられている。

日本の山地溪流のDOCを測定した例として、安田ら [15] による小下沢(東京都八王子市)の報告がある。小下沢は、多摩川の支流南浅川の上流に位置する川幅1~数mの溪流である。この川の一年間のDOCの変動は0.3~1.4 ppm、平均は0.47 ppmであった。また付着藻類による一次生産(現地性有機物)、呼吸量、陸上植物からのリターの供給量(外来性有機物)などを併せて測定し、この地点における有機物収支を詳しく見積もり、この水系の有機物の収支が季節ごとの生物の活動に加えて、流量に大きく影響されると結論している。すなわち、秋季から春季にかけての低~中流量時には、有機物の供給は流出を上回るが、高流量となる夏季には、それまでの有機物のほとんどが下流域へ流出する事が分かった。すなわち、河川水中のDOCは夏季で高くなり、冬季に低くなる。この変化の幅は4~5倍である。

日本の河川はほとんどのものが短く、総じて急流である。大河川についての研究にはアマゾン川のような外国の事例が必要となる。アマゾン河口とその2000 km上流地点との間で10件の試料を採取し分析すると、まずDOCの濃度が4~5 ppmの間でほとんど一定していることが分かる [18]。次に、粗粒子性懸濁態有機炭素(CPOC)と、直径63  $\mu$  m以下の微粒子性懸濁態有機炭素(FPOC)に分けて測定すると、前者は平

均0.5 ppm、後者は平均2.7 ppmであって、両者とも流域による濃度の変化は小さいことが分かった。他方、懸濁態有機炭素の総量(FPOCとCPOCの和)は、アマゾン川本流で流入河川より大きく、これは本流における生物生産によるものである。逆に本流のDOCは低く、本流と支流の単純な混合から見積もった値の約50%である。すなわち、アマゾン川本流ではPOCの産生は盛んであっても、POCから供給されるDOCは次々に消失していることになる。

## 5. 湖沼水(停滞水)中の有機炭素

河川が下流に到って流速が減じ、ついに水の滞留時間が数日を越すようになるになると湖沼となる。前節で述べたように、河川のDOCの変化は流路の関数として研究されるのに対して、本節で取り上げる湖沼のDOCは時間(季節)の関数として調べられることになる。また、水深が10mを超えるような湖が寒冷域や温帯域に形成される場合には、夏季と冬季に密度成層が起り、基礎生産の盛んな表面水層と有機物の分解が優位となる深層水層が上下に分離する。このときの湖沼のDOCを観測すると、現地性の有機物、つまりその水相中の水中生物によってそこで産生されたものが、その同じ条件の深所で分解される様子を同時に観ることになる。

MitamuraとSaijo [19]は、琵琶湖の北湖と南湖のほぼ中心部に観測点を置いて、1971年6月からの1年間、DOC、溶存態有機リン(DOP)、溶存態有機窒素(DON)、および尿素を測定した。北

湖の DOC は年平均 1.6 ppm、春から秋の成層時の表層における平均は 1.7 ppm、底層は 1.4 ppm であった。DOC の一部が底層で分解し、表層より低くなる。一方南湖の年平均は 1.9 ppm で北湖よりも高いが、冬季循環期には南北両湖の濃度は一致する。DOC は DON や DOP に比較して季節変化が小さいこと、北湖の DOC/DON 比は平均 23.8、植物プランクトンの繁茂時には表層で 33.7 となること、そして、この時期に選択的に DON が分解され激減することが指摘されている。北湖の DOC/DOP 比は平均 843、南湖では 496、どちらも基礎生産の盛んとなる時に増加する。また彼らは、微生物による分解を受けにくい DOC が存在することを示唆している。

Nakanishi ら [20] は南湖懸濁物中の C:N:P 比を測定し、Healey らが定めた藻類の構成比 [21, 22] と琵琶湖懸濁物の比を比較した。その結果植物プランクトンの栄養状態の季節変化が明らかとなり、夏季にリンが著しく欠乏する様子を描いている。Nakano [23] は、1990 年 2 月から 6 月にかけて、北湖表層 (水深 1 m) においてバクテリアの個体数と生産量を測定し、両者が植物プランクトンの優占種と強く相関すると述べている。

しかし、同時に測定された DOC 値は、1~2 ppm の間で一定していてバクテリアの活性には殆ど相関しないことを示している。

富田 [24] は、琵琶湖 (停滞水) から流出河川である瀬田川 (流水) にかけて、溶存フミン物質を調べている。琵琶

湖底層から供給されるフミン物質は、水流によって瀬田川へと移る。台風などにより一時的に多量の降雨がもたらされると、湖内のフミン物質は減少し、瀬田川水中で増加する。フミン物質は各種金属イオンを錯生成、可溶化し、結果として植物プランクトンの大増殖を招く。琵琶湖内の数地点でフミン物質濃度を観測した結果、フミン物質濃度の高い地点と赤潮の頻発する地点が一致する事を指摘している。底層水の影響を受けやすいような浅い湖沼では DOC の主成分はフミン物質である可能性が大きく、DOC 濃度はフミン物質の多寡を示す指標となる。

Satoh ら [25] は、アラスカの凍土地帯に点在する湖沼の DOC を測定している。この湖沼群はアラスカ最北端のバーロー地域から始まり、内陸部を通りアラスカ湾に突き出た海洋性気候のキーナイ半島に及んでいる。彼らはこの中から形態に特徴のある 16 の湖沼を選び出した。これらの湖沼はいずれも水深が 3 m 以下と浅く、試料はいずれも 0~1 m の深度から採取されたものである。彼らは DOC 濃度をもとにすると、これらの湖沼が汽水湖、着色湖 (湖水が茶色を呈している)、透明湖、氷河湖の 4 群に分けられることに気づいている。すなわち、この中で最も DOC が低いのは 1.1~1.5 ppm の氷河湖である。この DOC は氷河の融解に由来するものであること、これらの湖沼は共通して低いクロロフィル-a 濃度と高いリン濃度 (19~84 ppb) を有すること、さらにこのリンの大部分は生物学的に利用されにくい形態のものであると報じ

ている。汽水湖のDOC濃度は1.7~5.9 ppm、また氷河湖と同様に高いリン濃度 (28~99 ppb) を有している。最もDOC濃度が高いのは着色湖 (7~46 ppm) であって、DOC濃度の季節変化はほとんどない。着色湖の呈色は主にフミン物質によるものであり、色の濃さはDOC濃度が高いことを示す。そして生物学的に利用されにくい形態の有機リン及び有機窒素が存在する。透明湖のDOCは1.4~19.5 ppm、クロロフィル-aは最大で9.0 ppbであった。

Satohら [26] は水深の浅い日本の湖、山形県のシバクサ平の湖 (平均水深50 cm) のDOCを溶存炭水化物と併せて系統的に測定している。その結果、DOCは5月から11月にかけて5.5~10.8 ppmの範囲で変動し、これによく相関して溶存炭水化物が変化すること、そして後者は常に前者の14~22%を占めることを見出している。

## 6. 河口域での有機炭素—DOCに対する海塩の影響—

河川水 (淡水) が海洋へ流入するとき、DOCが変化する。河口域のDOCを塩分量とpHの関数として測定すると、DOC濃度に対する海塩の影響を知ることができる。

海塩が河川水に作用するときの最初でしかも最大の作用は、懸濁粒子やコロイド粒子の凝析と、溶存成分の凝集と沈殿の形成である [27]。しかし、これに伴うDOCの変化の詳細は永らく知られることがなかった。

小川と小倉 [28a] は東京湾河口域でPOCとDOCの挙動を調べている。河口

域のDOCを塩分量に対して記点すると、海水と河川水の単純混合に立脚した理論希釈直線上に測定値が並び、DOCが河口域において保存的に挙動することが分かった。他方POCの測定値は理論希釈直線の下方に現れ、POCが凝集沈降や生物による分解などを通して減少する様子が示されている。

落合ら [16, 29] は同じく東京湾へ流入する多摩川と鶴見川の河口域におけるDOCとPOCを調べた。DOCに関しては、先の小川らの結果と同様に塩分量の増加に従って減少することを観測している。またアラビノースを外来性有機物の指標として採用し、POCのうちの懸濁態炭水化物 (PCHO) と懸濁態アミノ酸 (PAA) を区別して測定するとともに、PCHOを外来性PCHOと現地性PCHOに細分した。また、PAAはDOCと相関することを見いだしている。

Zweifelら [30] はバルト海に注ぐOre川の河口でDOCの挙動を調べた。まず沿岸から5 km沖合いの黒海の表層水のDOC濃度は、一年を通して3.2~4.8 ppmの間で変化すること、そしてこの変化はOre川のDOC値と連動している、DOCが河口から海中に向かう過程で保存成分であることが判った。DOCが河口域で保存的に挙動するという報告は多い [28b, 28c]。

Guoら [31] はメキシコ湾沿岸から湾口に到る13地点を対象にして、DOCを分子量分画し、それぞれの成分の変動を調べている。DOCのうちMW=1000以上の、いわゆるコロイド状有機炭素は塩分量の増加に従って減少すると報

告している。

次に大きな効果は生物過程である。Zweifelら [30] は以下のようにしてこの効果を調べている。河川水起源のDOCを多く含む海水を、沿岸から5 km沖合いの黒海の表層で採集し、インキュベータに入れて放置すると、数日後にはDOCの11~55%が消失する。河川水を起源とするDOCはこのようにバクテリアによる分解を受けやすい性質のものであり、さらにこのバクテリアの活動はリン酸と硝酸の濃度に支配され、リン酸の濃度の高いときにDOCの分解が促進されることが明らかにされた。リン酸と硝酸が欠乏して未分解のまま冬を越した有機物が、“難分解性 (refractory) 有機物”として蓄積し、その濃度はバルト海で3.5 ppmであると報告している。また同じバルト海内でも岸から十分離れるとDOC濃度は沿岸地点の約半分減少していて、大部分のDOCは沿岸部で生物により分解されることになる。

## 7. 地球炭素のリザーバーとしての海水中の有機炭素

海水中の有機態炭素の大部分はDOCで占められていて、地球上の炭素循環を明らかにする上で見逃せない成分である。現在ではDOCが高温触媒燃焼法で自動測定が可能となり、水平分布はもとより、様々な地点での鉛直分布が知られるようになった。

海洋のDOCの分布の特徴は、採水地点や時期に関わらず水深200 m以下の深層水で0.6~0.8 ppmとほぼ一致した値を与えることである [32]。しかし、

表層水には、水域の特徴が現れていて、北大西洋で1.8 ppm [33]、北太平洋で1.2~1.8 ppm [34]、赤道太平洋で1.4~1.8 ppm [35, 36, 37] である。また、表層100~1000mのDOCは、深くなるに連れて減少している [31, 33]。このことは、POCの酸化分解により生成したDOCが、かなり速く再酸化され無機化されていることを示している。

深層水での<sup>14</sup>Cの存在比から有機炭素の年齢が6000年であることが分かり [38]、深層水のDOCは“refractory”な性質のものであると推測されている。海洋のDOCは、その滞留時間に応じて数時間から1日以内の“易分解性 (labile)”のもの、数日から数週間の“準分解性 (semi-labile)”、及び数年以上の“難分解性 (refractory)”のものに便宜上分けられる [39]。DOCの滞留時間はバクテリアの活性により支配されていて、“labile”は、バクテリアにより優先的に利用される事と同義であると考えて良い。逆に“refractory”とは、バクテリア分解に対して耐性があるという意味である。

無機炭素を有機化して海洋に取り込む経路を解明する上で“labile”DOCが重要視されている [40]。海水中の事例ではないが、Sondergaardら [41] は、デンマークの富栄養湖において“labile”DOCを測定し、この成分は全DOCの5~9%であり、バクテリアの増殖量と負の相関があることを報告している。しかし“labile”DOCは低濃度であるため、高温触媒法によるDOC測定の誤差の範囲に収まってしまい、直接測定は困難である。



分子量分画とバクテリア培養を併用した実験の結果から、分子量1000以上のいわゆるコロイド状有機物が"labile" DOCの正体であり [42]、この分画には多糖が多く含まれることが判明し [43]、これを測定する試みがなされている [44]。他方"refractory" DOCはフミン酸のようなものであると考えられている。海水中の有機物には蛍光を持つものがあるということが知られているが、蛍光を持つ性質はフミン酸に特有のものであるためである [45]。

これまでの研究によって DOC の海洋中存在量が明らかになり、併せて DOC の滞留時間についての議論が進んだ。低濃度にも拘わらず炭素の循環に大きく関わっていると考えられる "labile" DOC の本性に関する研究と並行して、DOC の主要部分を占める "refractory" DOC の化学的性質ならびにその由来についての研究が目下、精力的に進められている。

## 参考文献

- [1] V. I. Vernadskii, "Geochemie in ausgewählten Kapiteln", Akademische Verlag, Leipzig (1930): "地球化学" 日本化学会編「化学の原点6 地球化学」学会出版センター
- [2] W. Dittmer, "Report on researches into the composition of ocean water collected by H.M.S. Challenger during the years 1873-6", J. Murry, ed., The voyage of H. M. S. Challenger, 1, H. M. stationery office, London (1884) .
- [3] 例えば (a) 石橋雅義, 原田保男, 日本化学会誌, 3, 84 (1943); (b) M. Ishibashi, T. Tanaka and H. Hayakawa, *J. Soc. Salt Sci. Jpn.*, 5, 15 (1951); (c) M. Ishibashi and T. Shigematsu, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 27, 42 (1951); (d) M. Ishibashi and Y. Harada, *J. Soc. Salt Sci. Jpn.*, 6, 1 (1952) .
- [4] A. C. Redfield, B. H. Ketchum and F. A. Richards, "The Sea", Vol. 2, M. N. Hill, ed., Interscience Publ., John Wiley & Sons, New York, pp. 26-77 (1963) .
- [5] D. Brocco and R. Tappa, *J. Chromatogr.*, 367, 240 (1986) .
- [6] M. O. Andreae, R. W. Talbot and S.-M. Li, *J. Geophys. Res.*, 92, 6635 (1987) .
- [7] M. O. Andreae, R. W. Talbot, T. W. Andreae and R. C. Harriss, *J. Geophys. Res.*, 93, 1616 (1988) .
- [8] (a) K. Kawamura and I. R. Kaplan, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 105 (1987); (b) L. Gronberg, Y. Shen and A. Jonsson, *J. Chromatogr. A*, 655, 207 (1993); (c) 河村公隆, 海洋, 8, 108 (1995) .
- [9] Y.-P. Chin and P. M. Gschwend, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1309 (1991) .
- [10] 小林正雄, 小笹将博, 陸水学雑誌 54, 11 (1993) .
- [11] B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang and J. F. McCarthy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 219 (1995) .
- [12] (a) S. Hirata, *Talanta*, 28, 809 (1981); (b) E. Tipping, J. R. Griffith and J. Hilton, *J. Croat. Chim. Acta*, 56, 613 (1983); (c) J. M. Zachara, C. T. Resch and S. C. Smith, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 553 (1994) .
- [13] 篠塚則子, 表面, 31, 19 (1993) .
- [14] D. M. McKnight, K. E. Bencala, G. W. Zellweger, G. R. Alken, G. L. Feder and K. A. Thorn, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1388 (1992) .

- [15] 安田卓哉, 市川秀夫, 小倉紀雄, *陸水学雑誌*, **50**, 227 (1989) .
- [16] 落合正宏, 荻野将信, 佐々木かおる, 岡沢剛, *陸水学雑誌*, **48**, 187 (1987) .
- [17] T. Murakami, C. Isaji, N. Kuroda, K. Yoshida, H. Haga, Y. Watanabe and Y. Saijo, *Jpn. J. Limnol.*, **55**, 13 (1994) .
- [18] J. E. Richey, J. I. Hedges, A. H. Devol and P. D. Quay, *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 352 (1990) .
- [19] O. Mitamura and Y. Saijo, *Arch. Hydrobiol.*, **91**, 1 (1981) .
- [20] M. Nakanishi, O. Mitamura and T. Matsubara, *Jpn. J. Limnol.*, **51**, 185 (1990)
- [21] F. P. Healey and L. L. Hendzel, *J. Fish. Res. Board Can.*, **36**, 1364 (1979) .
- [22] F. P. Healey and L. L. Hendzel, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **37**, 442 (1980) .
- [23] S. Nakano, *Jpn. J. Limnol.*, **53**, 145 (1992)
- [24] 富田重行, *陸水学雑誌*, **54**, 97 (1993)
- [25] Y. Satoh, V. Alexander and E. Takahashi, *Jpn. J. Limnol.*, **53**, 207 (1992)
- [26] Y. Satoh, M. Ochiai, T. Oyama and N. Koide, *Jpn. J. Limnol.*, **53**, 317 (1992) .
- [27] E. R. Sholkovitz, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 831 (1976) .
- [28] (a) 小川浩史, 小倉紀雄, *地球化学*, **24**, 27 (1990); (b) B. Whitehouse, *Mar. Chem.*, **26**, 371 (1989); (c) J. -M. Martin and M. -H. Dai, *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 119 (1995) .
- [29] 落合正宏, 清水裕一, *陸水学雑誌*, **55**, 257 (1994) .
- [30] U. L. Zweifel, J. Wikner and A. Hagstrom, *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 299 (1995) .
- [31] L. Guo, P. H. Santschi and K. W. Warnken, *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 1392 (1995) .
- [32] C. A. Carlson, H. W. Ducklow and A. F. Michaels, *Nature*, **371**, 405 (1994)
- [33] P. E. Kepkay and M. L. Wells, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **80**, 275 (1992) .
- [34] E. Tanoue, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **111**, 201 (1992) .
- [35] J. H. Martin and S. E. Fitzwater, *Nature*, **356**, 699 (1992) .
- [36] E. Tanoue, *J. Oceanogr.*, **49**, 625 (1993)
- [37] C. Thomas, G. Cauwet and J. -F. Minster, *Mar. Chem.*, **49**, 155 (1995) .
- [38] P. M. Williams and E. R. M. Druffel, *Nature*, **330**, 246 (1987) .
- [39] D. A. Hansell, N. R. Bates and K. Gundersen, *Mar. Chem.*, **51**, 201 (1995) .
- [40] D. L. Kirchman, Y. Suzuki, C. Garside and H. W. Ducklow, *Nature*, **352**, 612 (1991)
- [41] M. Sondergaard, B. Hansen and S. Markager, *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 46 (1995) .
- [42] R. M. W. Amon and R. Benner, *Nature*, **369**, 549 (1994) .
- [43] R. Benner, J. D. Pakulski, M. McCarthy, J. I. Hedges and P. G. Hatcher, *Science*, **255**, 1561 (1992) .
- [44] J. D. Pakulski and R. Benner, *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 930 (1994) .
- [45] R. F. Chen and J. L. Bada, *Mar. Chem.*, **37**, 191 (1992) .